

JP00/6984 日 本 国 特 許 庁 06.10.00  
EUV PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 1999年12月17日

REC'D 28 NOV 2000

出願番号  
Application Number: 平成11年特許願第358848号

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s): 東レ株式会社

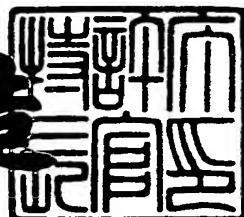
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092594

【書類名】 特許願  
【整理番号】 51A26700-A  
【提出日】 平成11年12月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 23/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内  
【氏名】 松岡 英夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内  
【氏名】 濱口 美都繁  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内  
【氏名】 小林 和彦  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003159  
【氏名又は名称】 東レ株式会社  
【代表者】 平井 克彦  
【電話番号】 03-3245-5648  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005186  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【フルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】 気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に (a) ポリオレフィン樹脂5～80容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂95～20容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項2】 (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々55～80容量%および45～20容量%であることを特徴とする請求項1記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項3】 (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々60～75容量%および40～25容量%であることを特徴とする請求項1記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項4】 (a) ポリオレフィン樹脂15～85容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂85～15容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリオレフィン樹脂からなる相もともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項5】 (a) ポリオレフィン樹脂55～95容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂45～5容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂か

らなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項6】 (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【請求項7】 請求項1～6いずれか記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体を加工してなる薬液またはガス搬送および／または貯蔵用容器およびその付属部品。

【請求項8】 成形体を得る方法が射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる請求項1～6のいずれかに記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気体および／または液体の耐透過性に優れた成形体に関するものである。特に、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂と略す）を特定の相構造を形成させることによって得られる特異的な耐透過性、成形加工性を有する、気体および／または液体バリア部品への適用に好適な強化樹脂成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は、最も一般的なプラスチックとして日用雑貨、玩具、機械部品、電気・電子部品および自動車部品などに幅広く用いられている。しかし、近年、安全性、保存安定性、更には環境汚

染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止等の目的でガスバリア性（耐透過性）が要求される樹脂成形品が増加してきているが、ポリオレフィン樹脂は、薬液および気体に対する耐透過性が不十分であるために、その使用範囲を制約されることが多い状況にあり、その改善が望まれている。

## 【0003】

このようなポリオレフィン樹脂の物性を補完するために、耐透過性に優れるポリアミド樹脂とを組み合わせた樹脂組成物および成形体が従来より提案されている。しかしながら、これらの方では確かにポリオレフィン樹脂単体に比較し、耐透過性は向上するものの、必ずしも満足するものではなく、更なる耐透過性の向上技術が望まれている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリオレフィン樹脂の耐透過性の向上を課題とし、更にポリオレフィン樹脂の本質的特徴である強靭性、成形加工性などの性質の低下を抑制し、薬液およびガスの耐透過性を特異的に向上させた強化樹脂成形体、特に気体および／または液体バリア部品への適用に好適なポリオレフィン-PPS系強化樹脂成形体を提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、ポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を特定量配合し、さらに無機充填材を配合して得られる強化樹脂成形体において、その樹脂相分離構造がPPS樹脂相が成形体中で連続した相を形成するよう分散構造を制御することにより上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

## 【0006】

すなわち本発明は、

(1) 実質的に(a)ポリオレフィン樹脂5～80容量%及び(b)ポリフェニレンスルフィド樹脂95～20容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材(c)5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ

、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、（a）ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

（2）（a）ポリアミド樹脂と（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々55～80容量%および45～20容量%であることを特徴とする前記（1）記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

（3）（a）ポリオレフィン樹脂と（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々60～75容量%および40～25容量%であることを特徴とする前記（1）記載の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

（4）（a）ポリオレフィン樹脂15～85容量%及び（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂85～15容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材（c）5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も（a）ポリオレフィン樹脂からなる相もともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

（5）（a）ポリオレフィン樹脂55～95容量%及び（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂45～5容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材（c）5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において（a）ポリオレフィン樹脂からなる連続相と（b）ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

（6）（a）ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体、〔（エチレン及び／又はプロピレン）と（不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）との共重合体〕、〔（エチレン及び／又はプロピレン）と（不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ば

れる少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の気体および/または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の気体および/または液体バリア部品用強化樹脂成形体を加工してなる薬液またはガス搬送および/または貯蔵用容器およびその付属部品、

(8) 成形体を得る方法が射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる前記(1)～(7)のいずれかに記載の気体および/または液体バリア部品用強化樹脂成形体、

を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

#### 【0008】

本発明で用いられる(a)ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体、エチレン/α-オレフィン共重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体、[(エチレン及び/又はプロピレン)とビニルアルコールエステルとの共重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化して得られる共重合体]、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、及び、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。

#### 【0009】

なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/α-オレフィン共重合

体、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属塩化した共重合体、エチレン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部分が金属塩化した共重合体が好ましく、特に、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。

## 【0010】

かかるポリプロピレンとしては、特に制限はなく、アイソタクティック、アタクティック、シンジオタクティックなどいずれも使用することができる。またホモポリマー以外にプロピレン成分を70重量%以上含む他のオレフィン成分とのブロック、またはランダム共重合体を使用することもできる。

## 【0011】

また、ここでいうエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも1種以上との共重合体であり、上記の炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンの中でも、炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましい。このエチレン／ $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン含量が好ましくは1～30モル%、より好ましくは2～25モル%、さらに好ましくは3～20モル%である。

## 【0012】

更に1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペニタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

## 【0013】

また、〔(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕において用いられる不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸のいずれかあるいはその混合物であり、不飽和カルボン酸エステルとしてはこれら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシリエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特にエチレンとメタクリル酸との共重合体、エチレン、メタクリル酸及びアクリル酸エステルとの共重合体が好ましい。

## 【0014】

また、本発明において、(a)ポリオレフィン樹脂は、上記したポリオレフィン樹脂の類を、不飽和カルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性して用いることもできる。このように変性した変性ポリオレフィン樹脂を用いると、相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の相分離構造の制御性が向上し、その結果優れた耐透過性を発現するという特長を示し、好ましい態様の一つである。

## 【0015】

変性剤として使用される不飽和カルボン酸誘導体の例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マ

レイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ- (2, 2, 1) -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンドビシクロ- (2, 2, 1) -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、および5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸などである。これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸または無水マレイン酸が好適である。

#### 【0016】

これらの官能基含有成分をオレフィン化合物に導入する方法は特に制限なく、予め主成分であるオレフィン化合物と官能基含有オレフィン化合物を共重合せしめたり、未変性ポリオレフィンに官能基含有オレフィン化合物をラジカル開始剤を用いてグラフト導入するなどの方法を用いることができる。官能基含有成分の導入量は変性ポリオレフィン中のオレフィンモノマ全体に対して好ましくは0.001~40モル%、より好ましくは0.01~35モル%の範囲内であることが適当である。

#### 【0017】

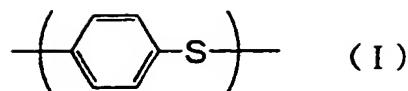
本発明で用いられる (a) ポリオレフィン樹脂の製造方法については特に制限はなく、ラジカル重合、チーグラー・ナッタ触媒を用いた配位重合、アニオン重合、メタロセン触媒を用いた配位重合などいずれの方法でも用いることができる。

#### 【0018】

本発明で用いられる (b) PPS樹脂は、下記構造式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

#### 【0019】

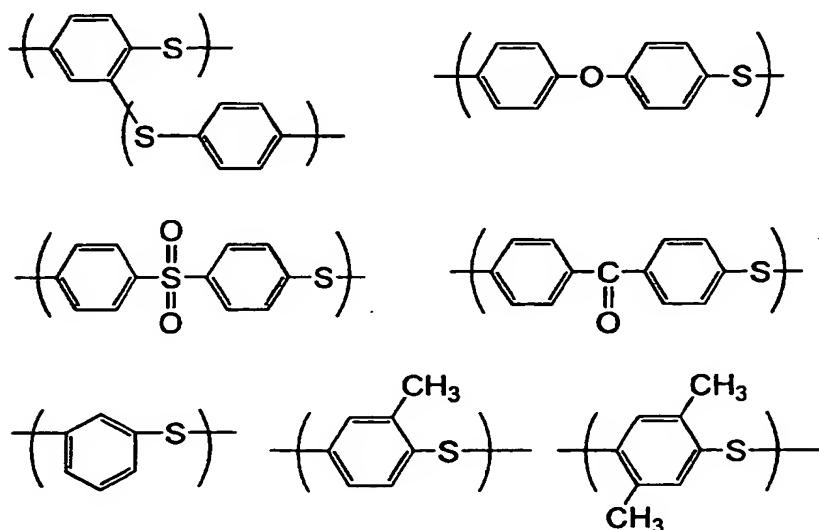
【化1】



耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上含む重合体が、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【0020】

【化2】



かかる構造を一部有するPPS重合体は、融点が低くなるため、本発明の積層構造においてバリヤ層以外に用いられる熱可塑性樹脂の融点が低い場合には成形性の点で有利となる。

【0021】

本発明で用いられるPPS樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20000 poise (320°C、剪断速度1000 s<sup>-1</sup>) のものが使用され、100～5000 poiseの範囲がより好ましい。

## 【0022】

かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPS樹脂を空気中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

## 【0023】

PPS樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃であり、時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理ためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

## 【0024】

PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

## 【0025】

本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上 の方法を組み合わせて用いても良い。

## 【0026】

PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

## 【0027】

PPS樹脂を热水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示でき

る。すなわち熱水洗浄によるP P S樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のP P S樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。P P S樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、P P S樹脂200g以下の浴比が選択される。

#### 【0028】

P P S樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にP P S樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はP P Sを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたP P S樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるP P S樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

#### 【0029】

本発明において(a)成分のポリオレフィン樹脂と(b)成分のP P S樹脂の相溶性の向上を目的として従来公知の相溶化剤を配合することもできる。これら相溶化剤の具体的な例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカブト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランなどの有機シラン化合物、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくと

も1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、 $\alpha$ -オレфинおよび $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレфин系共重合体などのエポキシ基含有オレфин系共重合体および多官能エポキシ化合物などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。

## 【0030】

本発明に用いる無機充填材（C）としては、特に限定されるものではないが、纖維状、板状、粉末状、粒状などの充填剤を使用することができる。具体的には例えば、ガラス纖維、PAN系やピッチ系の炭素纖維、ステンレス纖維、アルミニウム纖維や黄銅纖維などの金属纖維、芳香族ポリアミド纖維などの有機纖維、石膏纖維、セラミック纖維、アスベスト纖維、ジルコニア纖維、アルミナ纖維、シリカ纖維、酸化チタン纖維、炭化ケイ素纖維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどの纖維状、ウィスカー状充填剤、マイカ、タルク、カオリין、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスピース、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラステナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられる。上記充填剤中、ガラス纖維および導電性が必要な場合にはPAN系の炭素纖維が好ましく使用される。ガラス纖維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長纖維タイプや短纖維タイプのチップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、上記の充填剤は2種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。

## 【0031】

また、ガラス纖維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

## 【0032】

上記の充填剤の添加量は、ポリオレフィン樹脂（a）およびポリフェニレンスルフィド樹脂（b）の合計量100重量部に対し、5～200重量部であり、好ましくは5～150重量部、より好ましくは10～100重量部である。

### 【0033】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体における（a）成分のポリオレフィン樹脂および（b）成分のPPS樹脂の配合割合は、PPS樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造（例えば海島構造）とするためには、ポリオレフィン樹脂5～80容量%、PPS樹脂95～20容量%である。ここで例えばポリオレフィン樹脂55～80容量%、PPS樹脂45～20容量%の如く、PPS樹脂成分が少量成分であってもポリオレフィン樹脂／PPS樹脂の溶融粘度比を適切に制御することによってPPS樹脂が連続相をとる相構造を形成することができる。この相構造の成形体は、吸水時特性および耐透過性のバランスが優れたものであり特に好ましい。更にこの相分離構造を維持しつつその両成分配合比がポリオレフィン樹脂60～75容量%、PPS樹脂40～25容量%であることが更に好ましい。（a）成分のポリオレフィン樹脂が80容量%を越えると、本発明の強化樹脂成形体の特徴であるPPS樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、（a）成分のポリオレフィン樹脂が5容量%未満になると強化樹脂成形体の韌性低下を来すので好ましくない。

### 【0034】

また、PPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相（マトリックス相）を形成する相構造（例えば海島構造）をとるためには、ポリオレフィン樹脂15～85容量%、PPS樹脂85～15容量%の組成範囲において、ポリオレフィン樹脂およびPPS樹脂の溶融粘度および相溶性を制御することが重要である。この相分離構造を具現化する上で、ポリオレフィン樹脂30～70容量%、PPS樹脂70～30容量%の組成が好ましく、ポリオレフィン樹脂35～65容量%、PPS樹脂65～30容量%が更に好ましい。（a）成分のポリオレフィン樹脂が85容量%を越えると、PPS樹脂成分が実質的な連続相を

形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリオレフィン樹脂が15容量%未満となるとポリオレフィン樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となる。

## 【0035】

次に、ポリオレフィン樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、PPS樹脂成分が帯状分散相(ラミナー構造)を形成するためには、ポリオレフィン樹脂55~95容量%、PPS樹脂45~5容量%であり、好ましくはポリオレフィン樹脂60~90容量%、PPS樹脂40~10容量%、更に好ましくはポリオレフィン樹脂65~85容量%、PPS樹脂35~15容量%である。(a) 成分のポリオレフィン樹脂が95容量%を越えると、PPS樹脂成分の帯状分散相を十分な長さ、量とすることが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリオレフィン樹脂が55容量%未満になるとPPS樹脂成分が帯状分散相を形成することが困難となる。

## 【0036】

本発明の気体および/または液体バリア部品用強化樹脂組成物に導電性を付与するために導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーを使用することが可能であり、特に限定されるものではないが、導電性フィラーとして、通常樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無く、その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属纖維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素纖維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

## 【0037】

金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

## 【0038】

金属纖維の金属種の具体例としては鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅などが例示できる。

## 【0039】

かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

## 【0040】

金属酸化物の具体例としては  $\text{SnO}_2$  (アンチモンドープ)、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (アンチモンドープ)、 $\text{ZnO}$  (アルミニウムドープ) などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

## 【0041】

導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としてはアルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 $\text{SnO}_2$  (アンチモンドープ)、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (アンチモンドープ) などが例示できる。また被覆される無機フィラーとしては、マイカ、ガラスピース、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカ、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミニウムウィスカ、酸化亜鉛系ウィスカ、酸化チタン酸系ウィスカ、炭化珪素ウィスカなどが例示できる。被覆方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

## 【0042】

カーボン粉末はその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラックが特に好適に用いられる。またカーボン粉末は、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、これら特性に特に制限は無いが、強度、電気伝導度のバランスの点から、平均粒径が 500 nm 以下、特に 5~100 nm、更には 10~70 nm が好ましい。また表面積 (BET法) は 10 m<sup>2</sup>/g 以上、更には 30 m<sup>2</sup>/g 以上が好まし。また DBP 給油量は 50 ml/100 g 以上、特に 1

0.0ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5%以下、特に0.3%以下が好ましい。

【0043】

かかるカーボン粉末はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

【0044】

本発明の気体および/または液体バリア部品用強化樹脂組成物を加工して得られた成形体は、しばしば表面の平滑性が求められる。かかる観点から、本発明で用いられる導電性フィラーは、本発明で用いられる無機充填材(C)同様、高いアスペクト比を有する纖維状フィラーよりも、粉状、粒状、板状、鱗片状、或いは樹脂組成物中の長さ/直径比が200以下の纖維状のいずれかの形態であることが好ましい。

【0045】

本発明で用いられる導電性ポリマーの具体例としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ(パラフェニレン)、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなどが例示できる。

【0046】

上記導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーは、2種以上を併用して用いても良い。かかる導電性フィラー、導電性ポリマーの中で、特にカーボンブラックが強度、コスト的に特に好適に用いられる。

【0047】

本発明で用いられる導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーの含有量は、用いる導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などのバランスの点から、(A)および(B)成分と(C)成分の合計100重量部に対し、1~250重量部、好ましくは3~100重量部の範囲が好ましく選択される。

【0048】

また導電性を付与した場合、十分な帯電防止性能を得る意味で、その体積固有

抵抗が  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合は一般に強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。目標とする導電レベルは用途によって異なるが、通常体積固有抵抗が  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  を越え、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の範囲である。

## 【0049】

本発明における組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスフアイト系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤及び滑剤（モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスマイド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤磷、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、他の重合体を添加することができる。

## 【0050】

本発明で規定した条件を満たす樹脂成形体が得られる限り、特に制限はないが、この溶融混練において、好ましい分散状態を実現するためには、たとえば2軸押出機で溶融混練する場合にメインフィーダーからポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を供給し、無機充填材を押出機の先端部分のサイドフィーダーから供給する

方法や事前にポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を溶融混練した後、無機充填材と溶融混練する方法などが挙げられる。

【0051】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体の成形方法に関する制限ではなく、公知の方法（射出成形、押出成形、吹込成形、プレス成形等）を利用することができるが、生産上好ましい方法としては、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形である。また、成形温度については、通常、PPS樹脂の融点より5～50℃高い温度範囲から選択され、一般的には、単層であるが、2色成形法により多層にしてもかまわない。

【0052】

本発明の強化樹脂成形体における各層の配置については特に制限ではなく、全ての層を本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体で構成してもよいし、他の層にその他の熱可塑性樹脂あるいは気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体の充填材未添加品を用いて構成してもよい。本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体からなる層はその耐透過性効果を十分に発揮させる上で、2層の場合は最内層であることが好ましい。

【0053】

ここで用いられる本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体以外の層として用いられる熱可塑性樹脂としては、飽和ポリエステル、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリケトン共重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリチオエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリウレタン、ポリオレフィン、ABS、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが例示でき、必要に応じ、これらの一層以上の熱可塑性樹脂を配合して用いることも、それらに各種添加剤を添加して所望の物性を付与して用いることもできる。また、得られた成形品同士あるいはその他の成形品と接着または溶着させてもよく、その方法は特に限定されず一般的な技術を用いることが可能である。

【0054】

本発明の気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体は例えば、フロン-11、フロン-12、フロン-21、フロン-22、フロン-113、フロン-114、フロン-115、フロン-134a、フロン-32、フロン-123、フロン-124、フロン-125、フロン-143a、フロン-141b、フロン-142b、フロン-225、フロン-C318、R-502、1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、メチルクロロホルム、プロパン、イソブタン、n-ブタン、ジメチルエーテル、ひまし油ベースのブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコーン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワースアリリングオイル、ウインドウォッシャ液、ガソリン、メタノール、エタノール、イソブタノール、ブタノール、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、メタン、プロパン、天然ガス、アルゴン、ヘリウム、キセノン、医薬剤等の気体および／または液体あるいは気化ガス等に対する透過性が吸水時でも低く優れていることから、燃料タンク、オイル用リザーバータンク、その他シャンプー、リンス、液体石鹼等の各種薬剤用ボトルおよび付属ポンプなどの薬液保存容器またはその付属部品、各種燃料チューブ接続部品、オイルチューブ接続部品、ブレーキホース接続部品、ウインドウォッシャー液用ノズル、冷却水、冷媒等用クーラーホース接続用部品、エアコン冷媒用チューブ接続用部品、消火器および消火設備用ホース、医療用冷却機材用チューブの接続用部品およびバルブ類、その他薬液およびガス搬送用チューブ用途、薬品保存用容器等の薬液および耐ガス透過性が必要とされる用途、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品など各種用途に有効である。

## 【0055】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の骨子は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

## (1) アルコールガソリン透過性

直径40mmの押出機の先端にチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却

し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用し、外径：8 mm、内径：6 mmのチューブを成形した。さらに20 cm長にカットし、チューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとエタノールを75対25重量比に混合したアルコールガソリン混合物を6 g精秤し内部に仕込み、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを60℃の防爆型オーブンにいれ、500時間処理し、減量した重量を測定した。

#### (2) 酸素透過性

JIS K 7126 A法(差圧法)に準じてGTR-10(ヤナコ分析工業製)を用いて測定を行った。

#### (3) 材料強度

以下の標準方法に従って測定した。

引張強度 : ASTM D 638

曲げ弾性率 : ASTM D 790

Izod衝撃強度 : ASTM D 256

#### (4) 相分離構造の観察

チューブ成形品の断面部分を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を行なった。

#### 【0056】

実施例及び比較例で使用したポリオレフィン樹脂およびPPSは以下のとおり。

#### <ポリオレフィン樹脂>

(PO-1) : メルトインデックス(MI) 14、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-2) : MI 32、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-3) : MI 10、密度0.89のポリプロピレン。

#### <PPS樹脂>

(PPS-1) : 融点280℃、重量平均分子量(Mw) 30000のPPS樹脂。

(PPS-2) : 融点280℃、Mw: 49000のPPS樹脂。

(PPS-3) : 融点280°C、Mw: 70000のPPS樹脂

実施例1~6、比較例1~2

表1に示すように事前に溶融混練したPPS樹脂と相溶化剤（エチレン／グリシジルメタクリレート=90/10（重量%）共重合体）の混合物とポリオレフィン樹脂を日本製鋼所製TEX30型2軸押出機のメインフィーダーから供給し、無機充填材をシリンダー途中のサイドフィーダーを用いて供給する方法で混練温度300°C、スクリュー回転数200 rpmで溶融混練を行った。得られたペレットを乾燥後、射出成形（東芝機械IS100FA、金型温度80°C）により試験片を調製した。各サンプルの耐透過性および材料強度などを測定した結果は表1に示すとおりであった。

【0057】

なお、ここで表中のGFはガラス纖維（纖維径10 μm、3 mm チョップドストランド、日本電気ガラス社製）、MFはミルドファイバー（平均纖維長140 μm、平均纖維径9 μm、日本電気ガラス社製）をそれぞれ表す。

【0058】

【表1】

項目		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
配合組成	ポリオレフィン樹脂種類 配合量	容積%	PO-1 67	PO-2 56	PO-1 78	PO-3 62	PO-1 67	PO-1 34	PO-1 100	PO-1 67
	PPS樹脂種類 配合量	容積%	PPS-2 30	PPS-1 40	PPS-1 20	PPS-1 35	PPS-1 30	PPS-2 60	—	PPS-3 30
	相溶化剤	重量%	3	4	2	3	3	6	—	3
無機充填材の種類 配合量	—	GF	GF 40	GF 40	GF//GF 35//5	GF//MF 30//10	GF//MF 40	GF	GF	GF
	相分離構造	PPSと ドリクス ドリクス	PPSと ドリクス ドリクス	PPS 帯状分散	PPS ドリクス	PPSと ドリクス ドリクス	PPSと ドリクス ドリクス	PPSと ドリクス ドリクス	PPSと ドリクス ドリクス	PPSと ドリクス ドリクス
	アルコールガソリン透過性	g	0.4	0.6	0.7	0.5	0.6	0.3	3.2	2.5
耐透過性	酸素透過性	注1	40	60	70	40	50	10	10000	9000
	引張強度	MPa	110	110	100	95	90	115	100	110
	曲げ弾性率	GPa	6.3	7.0	6.1	5.5	5.2	7.8	5.4	6.0
材料強度	Izod衝撃強度	J/m	90	100	95	90	85	100	90	80

注1) 酸素透過性の単位cc-25 μ/m<sup>2</sup>24hr·alm,25°C

(PO-1) : MI=14、密度0.98の高密度ポリエチレン。  
 (PO-2) : MI=32、密度0.98の高密度ポリエチレン。  
 (PO-3) : MI=10、密度0.89のポリプロピレン。

(PPS-1) : 鮎点280°C、Mw=30000のPPS樹脂。  
 (PPS-2) : 鮎点280°C、Mw=49000のPPS樹脂。  
 (PPS-3) : 鮎点280°C、Mw=70000のPPS樹脂。

実施例1～6および比較例1～2より特定の相分離構造を規定した本発明の樹

脂成形体は、耐透過性に優れた特性が得られる実用価値の高いものである。

【0059】

【発明の効果】

本発明の強化樹脂成形体は、気体および／または液体バリア性が良好であり、各種用途に展開可能であり、例えば電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車・車両関連部品、建材、包装材、家具、日用雑貨などに適している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】ポリオレフィン樹脂の本質的特徴である強靭性、成形加工性などの性質の低下を抑制し、薬液およびガスの耐透過性を特異的に向上させた特性を有する気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体を提供する。

【解決手段】実質的に (a) ポリオレフィン樹脂5～80容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂95～20容量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、無機充填材 (c) 5～200重量部含有してなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする気体および／または液体バリア部品用強化樹脂成形体である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社